

PRODUCTION OF ISOBUTYLENE POLYMER, AND ISOBUTYLENE POLYMER

Patent number: JP8253531
Publication date: 1996-10-01
Inventor: YAMANAKA YOSHINORI; FUJISAWA HIROSHI; CHIBA TAKESHI; DEGUCHI YOSHIKUNI; YONEZAWA KAZUYA
Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- international: C08F10/10; C08F4/14; C08F8/00; C08F299/00
- european:
Application number: JP19950197111 19950711
Priority number(s):

Also published as:



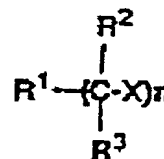
EP0722957 (A)
 US5777037 (A)

Report a data error he

Abstract of JP8253531

PURPOSE: To keep the temp. rise during polymn. low and obtain an isobutylene polymer which gives a cured item with a high hardness by conducting a specific cationic polymn. in a solvent contg. a specific monohalogenated hydrocarbon.

CONSTITUTION: This isobutylene polymer is produced by mixing an isobutylene- contg. cationically polymerizable monomer, a compd. represented by the formula [wherein R<1> is an arom. group or an optionally substd. aliph. hydrocarbon group; R<2> and R' are each an optionally substd. monovalent hydrocarbon group provided when R<1> is an aliph. hydrocarbon group, then R<2> and R<3> are not simultaneously H; X is a halogen, R<4> COO (wherein R<4> is H or a 1-5C alkyl), or R<5> O (wherein R<5> is H or a 1-5C alkyl); and (n) is 1-8], a Lewis acid, and an electron donor having a donor number of 15-50 at -100 deg.C to 0 deg.C in a solvent contg. a 3-8C prim. and/or sec. monohalogenated hydrocarbon and subjecting the resultant mixture to cationic polymn. Thus, the temp. rise during polymn. can be kept lower than the case when a 2C or lower monohalogenated hydrocarbon is used, and a cured item with high strengths can be obt'd.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-253531

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/10	M J G		C 0 8 F 10/10	M J G
4/14	M E J		4/14	M E J
8/00	M J A		8/00	M J A
299/00	M R N		299/00	M R N

審査請求 未請求 請求項の数28 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平7-197111	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成7年(1995)7月11日	(72) 発明者	山中 祥道 大阪府豊中市上新田1-25-H-1006
(31) 優先権主張番号	特願平7-20907	(72) 発明者	藤沢 博 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17
(32) 優先日	平7(1995)1月17日	(72) 発明者	千葉 健 兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-523
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	出口 義国 兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-5-33
		(72) 発明者	米澤 和弥 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11
		(74) 代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 イソブチレン系重合体の製造方法及びイソブチレン系重合体

(57) 【要約】

【課題】良好なイソブチレン系重合体を与え得るような新規な溶剤成分で、なおかつ環境への影響が小さく、炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素と比べて水への溶解度が低く、かつ比較的分解が容易な溶剤成分を提供すること。

【解決手段】炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素を含む溶剤中で、カチオン重合反応を行うことを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法およびイソブチレン系重合体、該製造されたイソブチレン系重合体と1, 9-デカジエンまたはアリルトリメチルシランを反応させることを特徴とする末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体の製造方法およびイソブチレン系重合体。

【特許請求の範囲】

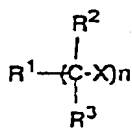
【請求項 1】 炭素数 3～8 の 1 級および／または 2 級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒中で、カチオン重合反応を行うことを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項 2】 下記①～⑤の成分を $-100^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度で混合することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法。

① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマー

② 一般式 (1) :

【化 1】



〔式中、 R^1 は芳香環基または置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基を示す。 R^2 、 R^3 は同一または異なって、水素原子、または置換もしくは非置換の 1 価の炭化水素基を示す。ただし R^1 が脂肪族炭化水素基の場合には、 R^2 、 R^3 は同時に水素原子ではない。式中、 X はハロゲン原子、 R^4 $\text{COO}-$ 基 (R^4 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示す) または R^5 $\text{O}-$ 基 (R^5 は水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を示す) を表す。 n は 1 以上 8 以下の整数である。〕で表される化合物

③ ルイス酸

④ 種々の化合物の電子供与体としての強さを表わすパラメーターとして定義されるドナー数が 15～50 である電子供与体成分

⑤ 炭素数 3～8 の 1 級および／または 2 級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒

【請求項 3】 上記炭素数 3～8 の 1 級および／または 2 級のモノハロゲン化炭化水素が、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタンからなる群から選択されることを特徴とする請求項 2 記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項 4】 上記重合溶媒が炭素数 3～8 の 1 級および／または 2 級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族およ

び／または芳香族系炭化水素との混合物であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項 5】 上記脂肪族または芳香族炭化水素がブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンからなる群から選ばれることを特徴とする請求項 4 記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項 6】 上記ルイス酸成分が三塩化ホウ素、四塩化チタン、四塩化スズから選ばれることを特徴とする請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項 7】 上記電子供与体成分が、ピリジン類、アミン類、アミド類またはスルホキシド類から選ばれることを特徴とする請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項 8】 上記①～④の成分の使用量が以下の範囲であることを特徴とする請求項 2～7 のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの濃度が $0.5 \sim 6 \text{ mol/l}$ であること

② 一般式 (1) で表される化合物の使用量がイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの $0.1 \sim 10$ 重量%であること

③ ルイス酸の使用量が上記一般式 (1) で表される化合物に対し $5 \sim 30$ 倍モルであること

④ 電子供与体成分の使用量が一般式 (1) で表される化合物に対して $0.05 \sim 2$ 倍モルであること

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれ 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体と 1, 9-デカジエンを反応させることを特徴とする末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項 10】 請求項 1～8 のいずれ 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体とアリルトリメチルシランを反応させることを特徴とする末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体の製造方法。

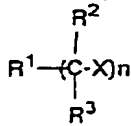
【請求項 11】 炭素数 3～8 の 1 級および／または 2 級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒中で、カチオン重合反応を行うことにより得られたイソブチレン系重合体。

【請求項 12】 下記①～⑤の成分を $-100^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度で混合することにより得られたイソブチレン系重合体。

① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマー

② 一般式 (1) :

【化 2】



〔式中、 R^1 は芳香環基または置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基を示す。 R^2 、 R^3 は同一または異なって、水素原子、または置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を示す。ただし R^1 が脂肪族炭化水素基の場合には、 R^2 、 R^3 は同時に水素原子ではない。式中、 X はハロゲン原子、 R^4 COO -基 (R^4 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す) または R^5 O -基 (R^5 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す) を表す。 n は1以上8以下の整数である。〕で表される化合物

③ ルイス酸

④ 種々の化合物の電子供与体としての強さを表わすパラメーターとして定義されるドナー数が15~50である電子供与体成分

⑤ 炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒

【請求項13】 上記炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素が、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタンからなる群から選択されることを特徴とする請求項12記載のイソブチレン系重合体。

【請求項14】 上記重合溶媒が炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族および/または芳香族炭化水素との混合物であることを特徴とする請求項12または13記載のイソブチレン系重合体。

【請求項15】 上記脂肪族または芳香族炭化水素がブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ペンゼン、トルエン、キシレンからなる群から選ばれることを特徴とする請求項14記載のイソブチレン系重合体。

【請求項16】 上記ルイス酸成分が三塩化ホウ素、四塩化チタン、四塩化スズから選ばれることを特徴とする

請求項12~15のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

【請求項17】 上記電子供与体成分が、ピリジン類、アミン類、アミド類またはスルホキンド類から選ばれることを特徴とする請求項12~16のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

【請求項18】 上記①~④の成分の使用量が以下の範囲であることを特徴とする請求項12~17のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの濃度が0.5~6mol/lであること

② 一般式(1)で表される化合物の使用量がイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの0.1~10重量%であること

③ ルイス酸の使用量が上記一般式(1)で表される化合物に対し5~30倍モルであること

④ 電子供与体成分の使用量が一般式(1)で表される化合物に対して0.05~2倍モルであること

【請求項19】 請求項1~8のいずれ1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体と1, 9-デカジエンを反応させて得られた末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体。

【請求項20】 請求項1~8のいずれ1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体とアリルトリメチルシランを反応させて得られた末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体。

【請求項21】 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 3.5$ であることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項22】 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 4.5$ であることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項23】 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $7.2 \leq \epsilon \leq 4.5$ であることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項24】 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 3.5$ であることを特徴とする請求項11~20のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

【請求項25】 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 4.5$ であることを特徴とする請求項11~20のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

【請求項26】 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $7.2 \leq \epsilon \leq 4.5$ であることを特徴とする請求項11~20のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

【請求項27】 上記重合溶媒はモノハロゲン化炭化水素と炭化水素との混合溶媒であり、なおかつモノハロゲン化炭化水素の含有量が10重量%以上98重量%以下であることを特徴とする請求項1~10のいずれか1項

に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【請求項28】 上記重合溶媒はモノハロゲン化炭化水素と炭化水素との混合溶媒であり、なおかつモノハロゲン化炭化水素の含有量が10重量%以上98重量%以下であることを特徴とする、請求項11～20のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、官能基を有するイソブチレン系重合体の製造方法に関し、特に重合反応時に使用する溶媒種に関する。

【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】末端官能性重合体、例えば両末端にビニル基等を有する重合体は、光硬化性樹脂、UV硬化性樹脂、電子線硬化性樹脂、エレクトロニクス用封止材、接着剤、改質剤、コーティング材、建築用シーリング剤等の原料として有用である。末端官能性重合体の一種である、例えば末端に3級炭素と結合した塩素原子を有するイソブチレン系重合体は、1, 4-ビス(α-クロロイソプロピル)ベンゼン〔以下、単に「p-DCC」と記す〕あるいは1, 3, 5-トリス(α-クロロイソプロピル)ベンゼン〔以下、単に「TCC」と記す〕を開始剤兼連鎖移動剤、三塩化ホウ素を触媒としてイソブチレンをカチオン重合させるイニフアー法により製造されることが知られている(米国特許第4276394号明細書)。

【0003】さらに、上記カチオン重合反応をエレクトロンドナー存在下、炭素数1または2のハロゲン化炭化水素類、例えば、塩化メチルまたは塩化メチレンを含む溶媒中で行った場合、GPCでのMw/Mn値の小さい、すなわち分子量の揃ったイソブチレン系重合体を得られることがKennedyらにより数多く報告されている[J. Macromol. Sci.-Chem., A18(1), 25(1982), Polym. Bull., 20, 413(1988), Polym. Bull., 26, 305(1991), 特開平1-318014号明細書等]。

【0004】炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素は適度な誘電率を与えて生長末端を安定化させたり、得られる重合体の溶解度に優れていたりすることからカチオン重合の溶媒として広く使用されている。しかし炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素は取り扱いが困難であったり、環境への排出を防ぐために多大の注意が必要であったりという問題がある。

【0005】すなわち塩化メチルは、沸点が-23.7℃と低く、さらに毒性が高く、法的にも高圧ガスのみならず毒性ガスにも指定されており、極めて取り扱いが困難な物質であるといえる。一方塩化メチレンは水への溶解度が2.0%(20℃)と高く、また水に溶けた塩化メチレンを無害化することが困難なため、これに代わるより安全性の高い溶媒を使用することが望ましい。

【0006】本発明の目的は、良好なイソブチレン系重

合体を与え得るような新規な溶媒成分で、なおかつ炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素と比較して環境への影響が小さいものを提供することにある。さらに具体的には、炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素と比べて水への溶解度が低く、かつ比較的分解が容易な溶媒成分を提供することにある。

【0007】さらに本発明のもう1つの目的は、水への溶解度が低く、かつ比較的分解が容易な溶媒の中でも、製造プロセス的にもより有利なもの、すなわち比較的高いモノマー濃度でも良好なイソブチレン系重合体を得られる溶媒系を提供することにある。実際には、モノマー濃度を上げると重合時の昇温幅が大きくなるため、報告されている例でもモノマー濃度は低く、通常1mol/l以下である[Polym. Bull., 21, 5(1989), Polym. Bull., 21, 125(1989), Polym. Bull., 21, 273(1989), Polym. Bull., 21, 293(1989), Polym. Bull., 26, 30(1991), Polym. Bull., 29, 239(1992)等]。

【0008】しかし、工業的見地からは、単位容積あたりに製造できる重合体量を上げることにたいする要望が大きい。

【0009】

【課題を解決するための手段】以上の理由により、本発明者らが炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素に代わる溶媒を探すべく鋭意検討を行った。さらに本発明者らは、混合溶媒系においては、重合反応にたいして有効な溶媒の組成についても、種々検討をおこなった。

【0010】本発明者らは炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素に代わる溶媒として、炭素数3～8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素を選定し、これについての検討を行ったが、その理由としては以下のことが挙げられる。

【0011】① 3級のハロゲン化炭化水素は重合開始剤として作用し、p-DCC等の開始剤からの本来の開始反応以外に、溶媒自体より3級のカチオンが生成することによる開始反応が起こってしまうため、溶媒として好ましくない。

② ハロゲン化炭化水素中のハロゲン量が少ない方が水への溶解度も低く、さらに分解による無害化が容易であると予想される。(水への溶解度は、塩化メチレン2.0重量%、1, 2-ジクロロエタン0.869重量%、1-クロロプロパン0.271重量%、1-クロロブタン0.08重量%、1-クロロペンタン0.02重量%である。)

③ モノハロゲン化炭化水素は1分子中のハロゲン量がポリハロゲン化物に比べて少ないため比重が小さい。従ってモノハロゲン化炭化水素を用いた場合、水洗工程時の有機層と水層との比重差が拡大し分離が容易になる。

【0012】④ ハロゲン化炭化水素の炭素数が2以下の場合、比較的水への溶解度が高くなる傾向があり好ましくない。

⑤ ハロゲン化炭化水素の炭素数が9以上の場合、沸点が高くなるため、溶媒の留去に多量のエネルギーが必要になると言う問題が生じる。

以上の基準を満たす溶媒種について種々検討を行ったところ、炭素数が1または2のハロゲン化炭化水素よりも環境に対する影響が格段に小さいと思われる有効な溶媒成分を見出すことに成功した。

【0013】すなわち本発明は以下の構成である。

(1) 炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒中で、カチオン重合反応を行うことを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法。

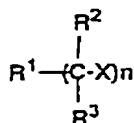
(2) 下記①~⑤の成分を-100℃~0℃の温度で混合することを特徴とするイソブチレン系重合体の製造方法。

【0014】① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマー

② 一般式(1)：

【0015】

【化3】



【0016】〔式中、R¹は芳香環基または置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基を示す。R²、R³は同一または異なって、水素原子、または置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を示す。ただしR¹が脂肪族炭化水素基の場合には、R²、R³は同時に水素原子ではない。式中、Xはハロゲン原子、R⁴COO-基(R⁴は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す)またはR⁵O-基(R⁵は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す)を表す。nは1以上8以下の整数である。〕で表される化合物

③ ルイス酸

④ 種々の化合物の電子供与体としての強さを表わすパラメーターとして定義されるドナー数が15~50である電子供与体成分

⑤ 炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒

(3) 上記炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素が、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-

メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタンからなる群から選択されることを特徴とする(2)記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(4) 上記重合溶媒が炭素数3~8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族および/または芳香族炭化水素との混合物であることを特徴とする(2)または(3)記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(5) 上記脂肪族または芳香族炭化水素がブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンからなる群から選ばれることを特徴とする(4)記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(6) 上記ルイス酸成分が三塩化ホウ素、四塩化チタン、四塩化スズから選ばれることを特徴とする(2)~(5)のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(7) 上記電子供与体成分が、ピリジン類、アミン類、アミド類またはスルホキンド類から選ばれることを特徴とする(2)~(5)のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(8) 上記①~④の成分の使用量が以下の範囲であることを特徴とする(2)~(7)のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

【0017】① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの濃度が0.5~6mol/lであること

② 一般式(1)で表される化合物の使用量がイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの0.1~10重量%であること

③ ルイス酸の使用量が上記一般式(1)で表される化合物に対し5~30倍モルであること

④ 電子供与体成分の使用量が一般式(1)で表される化合物に対して0.05~2倍モルであること

(9) (1)~(8)のいずれ1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体と1, 9-デカジエンを反応させることを特徴とする末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体の製造方法。

(10) (1)~(8)のいずれ1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体とアリルトリメチルシランを反応させることを特徴とする末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体の製造方法。

(11) 炭素数 3~8 の 1 級および/または 2 級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒中で、カチオン重合反応を行うことにより得られたイソブチレン系重合体。

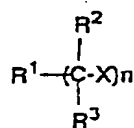
(12) 下記①~⑤の成分を $-100^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度で混合することにより得られたイソブチレン系重合体。

【0018】① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマー

② 一般式(1)：

【0019】

【化4】



【0020】〔式中、 R^1 は芳香環または置換もしくは非置換の脂肪族炭化水素基を示す。 R^2 、 R^3 は同一または異なって、水素原子、または置換もしくは非置換の 1 価の炭化水素基を示す。ただし R^1 が脂肪族炭化水素基の場合には、 R^2 、 R^3 は同時に水素原子ではない。式中、 X はハロゲン原子、 R^4 $\text{COO}-$ 基 (R^4 は水素原子または炭素数 1~5 のアルキル基を示す) または R^5 $\text{O}-$ 基 (R^5 は水素原子または炭素数 1~5 のアルキル基を示す) を表す。 n は 1 以上 8 以下の整数である。〕で表される化合物

③ ルイス酸

④ 種々の化合物の電子供与体としての強さを表わすパラメーターとして定義されるドナー数が 15~50 である電子供与体成分

⑤ 炭素数 3~8 の 1 級および/または 2 級のモノハロゲン化炭化水素を含む重合溶媒

(13) 上記炭素数 3~8 の 1 級および/または 2 級のモノハロゲン化炭化水素が、1-クロロプロパン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルブタン、1-クロロ-3-メチルブタン、1-クロロ-2, 2-ジメチルブタン、1-クロロ-3, 3-ジメチルブタン、1-クロロ-2, 3-ジメチルブタン、1-クロロペンタン、1-クロロ-2-メチルペンタン、1-クロロ-3-メチルペンタン、1-クロロ-4-メチルペンタン、1-クロロヘキサン、1-クロロ-2-メチルヘキサン、1-クロロ-3-メチルヘキサン、1-クロロ-4-メチルヘキサン、1-クロロ-5-メチルヘキサン、1-クロロヘプタン、1-クロロオクタン、2-クロロプロパン、2-クロロブタン、2-クロロペンタン、2-クロロヘキサン、2-クロロヘプタン、2-クロロオクタンからなる群から選択されることを特徴とする(12)記載のイソブチレン系重合体。

(14) 上記重合溶媒が炭素数 3~8 の 1 級および/または 2 級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族および/

または芳香族系炭化水素との混合物であることを特徴とする(12)または(13)記載のイソブチレン系重合体。

(15) 上記脂肪族または芳香族炭化水素がブタン、ペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンからなる群から選ばれることを特徴とする(14)記載のイソブチレン系重合体。

(16) 上記ルイス酸成分が三塩化ホウ素、四塩化チタン、四塩化スズから選ばれることを特徴とする(12)~(15)のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体。

(17) 上記電子供与体成分が、ピリジン類、アミン類、アミド類またはスルホキンド類から選ばれることを特徴とする(12)~(16)のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体。

(18) 上記①~④の成分の使用量が以下の範囲であることを特徴とする(12)~(17)のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体。

【0021】① イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの濃度が 0.5~6 mol/l であること

② 一般式(1)で表される化合物の使用量がイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの 0.1~1.0 重量%であること

③ ルイス酸の使用量が上記一般式(1)で表される化合物に対し 5~30 倍モルであること

④ 電子供与体成分の使用量が一般式(1)で表される化合物に対して 0.05~2 倍モルであること

(19) (1)~(8)のいずれ 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体と 1,9-デカジエンを反応させて得られた末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体。

(20) (1)~(8)のいずれ 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法により製造されたイソブチレン系重合体とアリルトリメチルシランを反応させて得られた末端にビニル基が導入されたイソブチレン系重合体。

(21) 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 3.5$ であることを特徴とする(1)~(10)のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(22) 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 4.5$ であることを特徴とする(1)~(10)のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(23) 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $7.2 \leq \epsilon \leq 4.5$ であることを特徴とする(1)~(10)のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(24) 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 3.5$ であることを特徴とする(11)~(20)のいずれか 1 項に記載のイソブチレン系重合体。

(25) 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $\epsilon \geq 4.5$ である

ことを特徴とする(11)～(20)のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

(26) 上記重合溶媒の誘電率 ϵ が、 $7.2 \leq \epsilon \leq 4.5$ であることを特徴とする(11)～(20)のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

(27) 上記重合溶媒はモノハロゲン化炭化水素と炭化水素との混合溶媒であり、なおかつモノハロゲン化炭化水素の含有量が10重量%以上98重量%以下であることを特徴とする、(1)～(10)のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体の製造方法。

(28) 上記重合溶媒はモノハロゲン化炭化水素と炭化水素との混合溶媒であり、なおかつモノハロゲン化炭化水素の含有量が10重量%以上98重量%以下であることを特徴とする、(11)～(20)のいずれか1項に記載のイソブチレン系重合体。

【0022】上記(3)において、沸点が常温以上100℃以下のものがイソブチレン系重合体の単離や、溶媒の回収精製を行う際に有効である。上記(4)および

(5)において、該1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素と脂肪族または芳香族系炭化水素との混合比は、所望するポリマーの物性、例えば、 M_w/M_n 値に応じて適宜設定することができる。例えば、1-クロロプロパン/ヘキサンの混合比(重量/重量)は2/8から8/2の範囲であり、好ましくは、6/4から4/6の範囲、さらに1-クロロブタン/ヘキサンの混合比(重量/重量)は4/6から8/2の範囲であり、好ましくは、5/5～7/3の範囲である。この混合溶媒比から外れた場合には、分子量分布(M_w/M_n)が広くなったり、末端官能基の導入が困難になったり、さらに、連鎖移動または開始剤として使っているp-DCCからのインダニル環の生成によりプロトンが発生し、このプロトンから重合が開始してしまう副反応が起こってしまう。

【0023】1-クロロプロパン/ヘキサンの混合比(重量/重量)と M_w/M_n の関係を図1に、1-クロロブタン/ヘキサンの混合比(重量/重量)と M_w/M_n の関係を図2に示した。さらに本発明者らは、溶媒の誘電率の重合反応への影響について検討した。本発明においては混合溶媒系の誘電率は、重量平均ベースで、それぞれの成分の混合比と各成分の誘電率との相加平均(算術平均)により、近似的に算出することが可能である。なお本発明では20℃での誘電率を算出し、議論している。

【0024】本発明者らが、良好な重合体を得られる溶媒の誘電率を算出したところ、3.5以上が好ましく、さらに4.5以上が好ましく、さらには4.5以上7.2以下がより好ましいことが明らかになった。誘電率が3.5より小さいか、あるいは7.2よりも大きい場合は、得られるイソブチレン系重合体の M_w/M_n 値が大きくなってしまう。

【0025】ただし本発明の目的である、有利なプロセスでの製造を意識しない場合、すなわちモノマー濃度を例えば0.2mol/l未満に下げた場合は、誘電率に関係なく良好なイソブチレン系重合体を得られる場合もある。ところで、特開平3-318014の本文中に、重合溶媒種として1-クロロブタン(塩化n-ブチル)、およびそれとn-ヘプタン等との混合物が示されているが、ここでは本発明とは異なり、混合溶媒の組成比の影響については記載されていない。

【0026】本発明においては、イソブチレン系重合体の数平均分子量(M_n)および M_w/M_n 値(M_w :重量平均分子量)は、ポリスチレンゲルカラム〔昭和電工(株)製Shodex K-804、移動相クロロホルム〕を用いたGPCにより求めている(ポリスチレン換算値)。本発明において、GPCにより求める数平均分子量(M_n)は通常500～300000であるが、好ましくは1000～50000である。 M_n が500より小さい場合はイソブチレン系重合体特有の優れた特徴が無くなり、また300000より大きくなると重合体が固体状になり、作業性が極端に悪くなってしまう。

【0027】本発明において、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーとは、イソブチレンのみからなるモノマーに限定されるものではなく、イソブチレンの50モル%(以下単に(%))と記す)以下をイソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーで置換したモノマーをも包含する意味である。イソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーとしては、例えば、炭素数3～12のオレフィン類、共役ジエン類、ビニルエーテル類、芳香族ビニル化合物類、ノルボルネン類、ビニルシラン類などが挙げられる。これらの中でも炭素数3～12のオレフィン類及び芳香族ビニル化合物類などが望ましい。

【0028】上記イソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーとしては、通常、具体的には、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、シクロヘキセン、ビニルシクロヘキサン、5-エチリデンノルボルネン、5-プロピリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ビニルカルバゾール、メトキシスチレン、エトキシスチレン、t-ブトキシスチレン、ヘキセニルオキシスチレン、スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロロメチルスチレン、クロロスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキ

サン、トリビニルメチルシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等を使用できる。

【0029】これらの中で、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、シクロペンタジエン、5-エチリデンノルボルネン、イソブチルビニルエーテル、メトキシステレン、スチレン等がより望ましい。これらイソブチレンと共重合し得るカチオン重合性モノマーは、1種単独でイソブチレンと併用してもよいし、2種以上で併用してもよい。

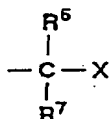
【0030】また、本発明において、例えばバッチ式でのイソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの濃度は、通常0.1~10mol/lであるが、好ましくは0.5~6mol/lである。本発明においては、上記一般式(1)で表される化合物としては、例えば一般式(2)：



【式中、Aは1~4個の芳香環を有する基を示す。Yは一般式(3)：

【0031】

【化5】



【0032】【式中、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なる水素原子又は炭素数1~20の1価の炭化水素基を示す。Xはハロゲン原子、 R^4 COO-基 (R^4 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す) 又は R^5 O- (R^5 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す) を示す。】で示される芳香環に結合した基を示す。nは1~8の整数を示す。】で表される化合物、一般式(4)：



【式中、Bは炭素数4~40の置換あるいは非置換の炭化水素基を示す。Zは第3級炭素原子に結合したハロゲン原子、 R^8 COO-基 (R^8 は水素原子または炭素数

1~5のアルキル基を示す) 又は R^9 O-基 (R^9 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す) を示す。mは1~4の整数を示す。】で表される化合物及びα-ハロステレン単位を有するオリゴマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

【0033】一般式(2)で表される化合物における1~4個の芳香環を有する基であるAは、縮合反応により形成されたものでもよく、非縮合系のものでもよい。このような芳香環を有する基としては、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、またはこれらから誘導される2~5価の基あるいは $Ph-(CH_2)_L-Ph$ 基 (Phはフェニル基、Lは1~10の整数) から誘導される1~6価の基等が挙げられ、これらの芳香環を有する基は炭素数1~20の直鎖及び(又は)分枝の脂肪族炭化水素基や、水酸基、エーテル基、ビニル基等の官能基を有する基で置換されていてもよい。

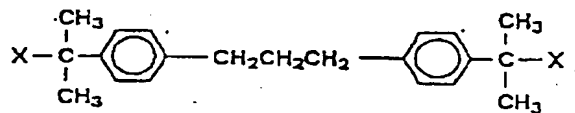
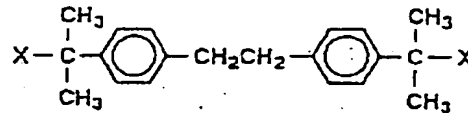
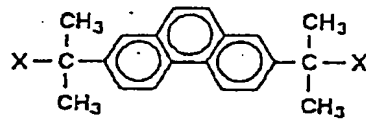
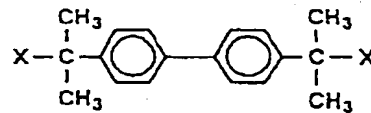
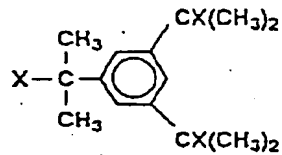
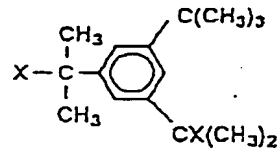
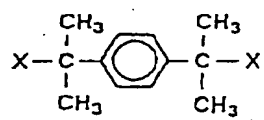
【0034】一般式(4)で表される化合物としては、例えばビニル基、シリル基等の、Z以外の官能基を有するものを使用することもできる。開始剤兼連鎖移動剤として用いることのできるα-ハロステレン単位を有するオリゴマーとしては、例えばα-クロロステレンのオリゴマーや、α-クロロステレンとこれと共重合し得る単量体とを共重合させたオリゴマー等が挙げられる。

【0035】本発明において、一般式(1)で表される化合物のうち、ハロゲン原子、 R^4 COO-基 (R^4 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す) または R^5 O-基 (R^5 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示す) を2個以上有するもの、またはハロゲン原子、 R^4 COO-基又は R^5 O-基と他の反応性官能基とを有する化合物を開始剤兼連鎖移動剤として用いると、生成する重合体の官能化度を高くできるので非常に有効である。

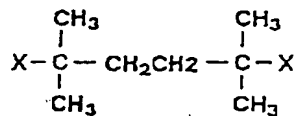
【0036】上記一般式(1)で表される化合物としては、通常、具体的には例えば、

【0037】

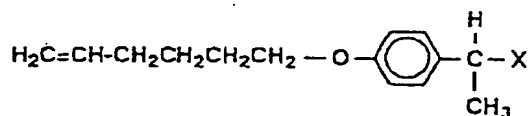
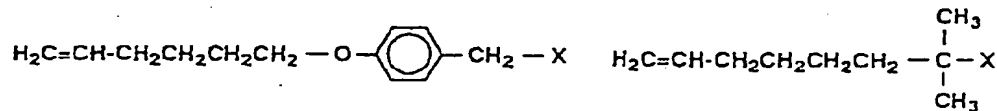
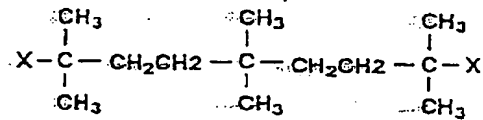
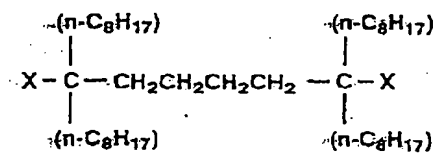
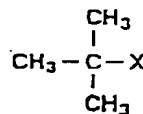
【化6】



【0038】



【化7】

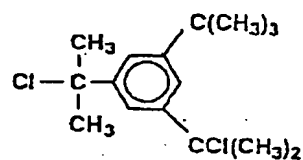
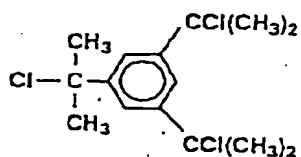
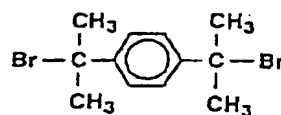
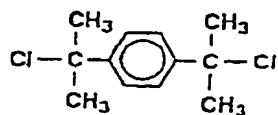


【0039】【式中、Xはハロゲン原子、R⁴ COO-基（R⁴ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示す）またはR⁵ O-基（R⁵ は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示す）を表す。】あるいはα-クロステレンのオリゴマー等を使用するが、これらに限

定されるものではない。これらの化合物の中で好ましいものとしては、

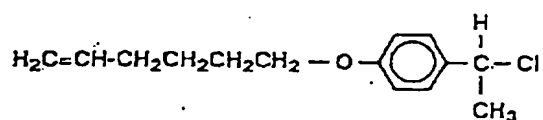
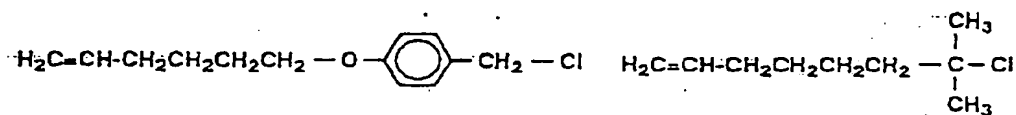
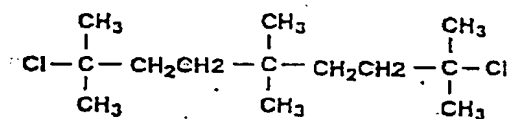
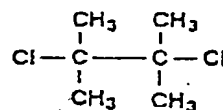
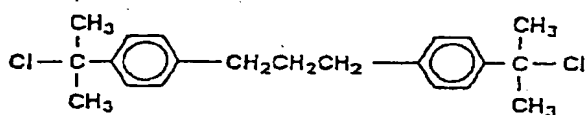
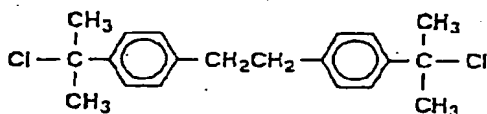
【0040】

【化8】

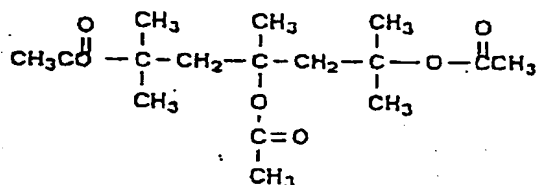
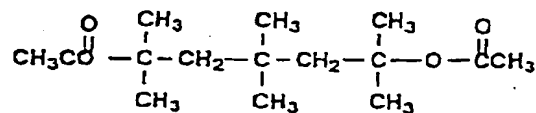


【0041】

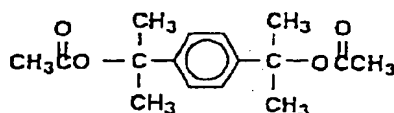
【化9】

【0042】のような化合物や、
【0043】

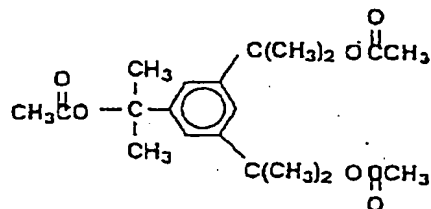
【化10】



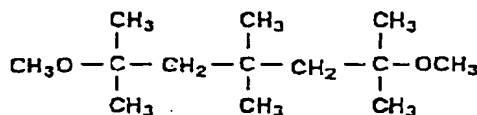
【0044】



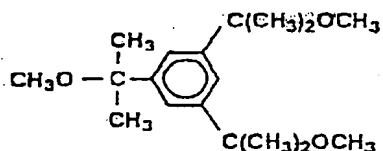
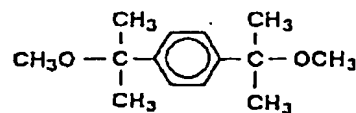
【化11】



【0045】のような $\text{CH}_3\text{COO}-$ 基含有化合物や、
【0046】



【化12】



【0047】のような $\text{CH}_3\text{O}-$ 基含有化合物が挙げられる。これらの化合物は、開始剤兼連鎖移動剤として使用される成分であり、本発明においては、1種又は2種以上混合して用いられる。また、これらの化合物の使用量を調節することにより、得られるイソブチレン系重合体の数平均分子量を任意に設定することができる。

【0048】本発明において、上記一般式(1)で表される化合物の使用量は、通常、イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーの0.01~20重量%の範囲であり、好ましくは0.1~10重量%の範囲である。本発明において、ルイス酸としては、通常、例えば AlCl_3 、 SnCl_4 、 TiCl_4 、 VCl_5 、 FeCl_3 、 BCl_3 、 BF_3 等の金属ハロゲン化合物及び Et_2AlCl 、 EtAlCl_2 等の有機アルミニウム化合物等を使用するが、これらに限定されるものではない。好

ましいルイス酸としては、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 BCl_3 が挙げられる。

【0049】また、本発明において、ルイス酸は、通常上記一般式(1)で表される化合物に対して0.1~100倍モルの範囲で用いるが、好ましい使用量は、0.3~30倍モルの範囲である。本発明において、電子供与体成分としては、そのドナー数が15~50のものであれば、従来公知のものを広く使用できる。好ましい電子供与体成分として、例えばピリジン類、アミン類、アミド類、またはスルホキシド類を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0050】本発明において、種々の化合物の電子供与体(エレクトロンドナー)としての強さを表すパラメーターとして定義されるドナー数が15~50である電子供与体成分として〔種々のドナー数については、「ドナ

一とアクセプター」〔グートマン著（大瀧、岡田訳）学会出版センター（1983）〕に示されている。〕、通常、具体的には、2, 6-ジ-*tert*-ブチルピリジン、2-*tert*-ブチルピリジン、2, 4, 6-トリメチルピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、ピリジン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、アニリン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、ヘキサメチルリン酸トリアミド等が使用できるが、好ましいものとして、2, 6-ジ-*tert*-ブチルピリジン、2, 6-ジメチルピリジン、2-メチルピリジン、ピリジン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドを挙げることができる。さらに好ましいものとしてはピコリン類を挙げることができるが、これらの中でも、ドナー数が比較的低いにもかかわらず添加効果が顕著である2-メチルピリジンが、特に好ましい。

【0051】また、本発明において、電子供与体成分は、通常、上記一般式（1）で表される化合物に対して0.01～10倍モルの範囲で用いるが、好ましくは、0.05～2倍モルの範囲である。本発明の製造方法を実施するに際しては、特に制限はなく、従来の重合方法を広く適用できる。例えば、上記①イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマー、上記②一般式（1）で表される化合物、③ルイス酸、④電子供与体成分のうち、①イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーを含有する溶液に③ルイス酸を含有する溶液を加えるというバッチ法でも、③ルイス酸を含有する溶液に①イソブチレンを含有するカチオン重合性モノマーを含有する溶液を連続的に加えていくというセミバッチ法でも、全成分を連続的に仕込みながら反応させ、さらに反応生成物が取り出される連続法でもよい。

【0052】また、本発明においては、炭素数3～8の1級および/または2級のモノハロゲン化炭化水素を含む溶剤が弱アルカリにより分解され無害化されることにより活性汚泥で処理できることを特徴とする。本発明において、このような条件下で得られたイソブチレン系重合体の末端を引き続き他の官能基に変換することもできる。一つの例として、1, 9-デカジエンを末端官能化剤として用いる場合、1, 9-デカジエンはp-DCCのような二官能型開始剤兼連鎖移動剤を用いた場合、開始剤兼連鎖移動剤に対して通常2～30倍モル、好ましくは、10～20倍モルの範囲で使用し、反応時間は通常、3～6時間、重合条件と同じ温度でイソブチレン系重合体と反応させることによりビニル基末端のイソブチレン系重合体を得ることができる。

【0053】また、本発明において、末端官能化剤としてアリルトリメチルシランを用いる場合、アリルトリメチルシランはp-DCCのような二官能型開始剤兼連鎖移動剤を用いた場合、開始剤兼連鎖移動剤に対して通常2～4倍モルの範囲で使用し、反応時間は通常、10～120分、好ましくは30～60分、重合条件と同じ温度でイソブチレン系重合体と反応させることによりビニル基末端のイソブチレン系重合体を得ることができる。

【0054】

【発明の効果】本発明の方法に従った場合、上に述べられたような効果に加えて、下記の予期せぬ効果も認められた。

1. 炭素数2以下のモノハロゲン化炭化水素を用いた場合に比べて重合反応速度が遅いために、重合反応時の昇温が低く抑えられる。
2. 得られたイソブチレン系重合体の硬化物の強度が、従来のものと比較して60%以上強い硬化物が得られる。

【0055】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をより一層明らかにするが、本発明は実施例により何ら限定されるものではない。尚、本実施例に示す分子量は、GPC及びNMRで測定した。

GPC分析（システム）：Waters社製システム（ポンプ600E、示差屈折計401）

（カラム）：昭和電工（株）製 Shodex K-804

（ポリスチレンゲル）

（移動相：クロロホルム、数平均分子量等はポリスチレン換算量）

¹H-NMRスペクトル（300MHz）：Valia社製 Gemini-300

F_n*（ビニル）はイソブチレン系重合体1分子当たりには含有するビニル基の数を表し、NMRスペクトルおよびGPCの測定結果より算出できる。

【0056】このF_n*（ビニル）の求め方は、

- 1) GPCから求められる分子量M_n（GPC）をイソブチレン基の分子量56で割り、オリゴマー1分子当たりには含まれるイソブチレン基の数を求める。これをn*とする。
- 2) NMRにおいて各官能基に含まれるH原子に帰属するピークの積分値を求める。
- 3) 2)で求めた積分値をそれぞれのH原子の数で割る。…①
- 4) イソブチレン基に対応する①の値をn*で割る。…②
- 5) 各官能基に対応する①の値を②で割る。これをオリゴマー1分子当たりの官能基の数F_n*とする。

【0057】なお、本発明の全ての実施例において、モノマー/溶媒比（重量/重量）は20/100となるよ

うに、重合反応系を設定した。また、重合結果を示す表1～7および表10には溶媒の20℃での誘電率を併せて示した。

【0058】実施例1

200mlの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、1-クロロブタン（モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）33.6mlおよびヘキサン（モレキュラーシーブス3Aとともに1夜間以上放置することにより乾燥したもの）71.2ml、p-DCC289mg（1.25mmo1）を加えた。次にイソブチレンモノマー28.5mlが入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を-70℃のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン0.0466g（0.5mmo1）を加えた。次に、四塩化チタン0.69ml（6.3mmo1）加えて重合を開始した。反応時間60分後に、反応溶液を水200mlで4回洗浄した後、溶剤を留去することによりイソブチレン系重合体を得た。得られた重合

体の特性を表1に示す。

【0059】実施例2

添加する溶剤量を1-クロロブタン41.4ml、ヘキサン60.7mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表1に示す。

実施例3

添加する溶剤量を1-クロロブタン46.6ml、ヘキサン53.7mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表1に示す。

【0060】実施例4

添加する溶剤量を1-クロロブタン49.1ml、ヘキサン50.2mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表1に示す。

実施例5

添加する溶剤量を1-クロロブタン54.3ml、ヘキサン43.2mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表1に示す。

【0061】

【表1】

	誘電率	収率(%)	Mn(NMR)	Mn(GPC)	Mw/Mn
実施例1	4.03	98.2	23200	5500	3.34
実施例2	4.53	100	19100	13200	1.64
実施例3	4.88	—	18900	18500	1.13
実施例4	5.02	100	19300	18400	1.10
実施例5	5.36	100	19000	19900	1.12

【0062】実施例6

添加する溶剤およびその添加量を1-クロロペンタン43.3ml、ヘキサン58.4mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表2に示す。

実施例7

添加する溶剤およびその添加量を1-クロロペンタン47.6ml、ヘキサン52.6mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0063】実施例8

添加する溶剤およびその添加量を1-クロロペンタン52.0ml、ヘキサン46.7mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表2に示す。

実施例9

添加する溶剤およびその添加量を1-クロロペンタン56.3ml、ヘキサン40.9mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0064】

【表2】

	誘電率	収率(%)	Mn(NMR)	Mn(GPC)	Mw/Mn
実施例6	4.25	100	19800	7800	3.38
実施例7	4.48	100	19600	11500	2.11
実施例8	4.72	87.4	20500	18100	1.25
実施例9	4.95	100	22700	19000	1.20

【0065】実施例10

添加する溶剤およびその添加量を1-クロロプロパン8.6ml、ヘキサン105.1mlに変えた以外は実施例1と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評

価した。結果を表3に示す。

実施例11

添加する溶剤およびその添加量を1-クロロプロパン17.1ml、ヘキサン93.4mlに変えた以外は実施

例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0066】実施例 12

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロプロパン 25.7 ml、ヘキサン 81.8 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

実施例 13

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロプロパン 30.8 ml、ヘキサン 74.7 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0067】実施例 14

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロプロパン 34.3 ml、ヘキサン 70.1 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

実施例 15

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロプロパン 39.4 ml、ヘキサン 63.1 ml に変えた以外は実施

例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0068】実施例 16

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロプロパン 46.2 ml、ヘキサン 53.7 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

実施例 17

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロプロパン 57.2 ml、ヘキサン 38.2 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0069】実施例 18

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロプロパン 65.0 ml、ヘキサン 27.9 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

【0070】

【表 3】

	誘電率	収率(%)	Mn(NMR)	Mn(GPC)	Mw/Mn
実施例 10	2.47	99	—	3900	8.82
実施例 11	3.05	84	—	4400	5.85
実施例 12	3.63	89	12300	4900	3.83
実施例 13	3.98	—	16700	8900	2.12
実施例 14	4.21	96	21500	10400	1.82
実施例 15	4.56	100	21400	20400	1.12
実施例 16	5.03	100	18900	20000	1.17
実施例 17	5.78	78	—	15300	1.38
実施例 18	6.30	98	—	22400	1.45

【0071】比較例 1

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロ-1, 1-ジメチルプロパン 39.7 ml、ヘキサン 63.1 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 4 に示す。

比較例 2

添加する溶剤およびその添加量を 1-クロロ-1, 1-ジメチルプロパン 48.3 ml、ヘキサン 51.4 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 4 に示す。

【0072】

【表 4】

	収率(%)	Mn(NMR)	Mn(GPC)	Mw/Mn
比較例 1	98	23200	5500	3.34
比較例 2	110	20900	1480	8.37

【0073】実施例 19

500 ml の四口フラスコに、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、1-クロロプロパン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）196.4 ml およびヘキサン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）200.8 ml、p-DCC 1156 mg（500 mmol）を加えた。次にイソブチレンモノマー 114 ml が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を 70℃ のドラ

イアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン 184 mg（1.98 mmol）を加えた。次に、四塩化チタン 2.76 ml（25.2 mmol）加えて重合を開始した。反応開始時における昇温幅は 6.2℃ であった。重合反応開始後 80 分後に、四塩化チタン 2.76 ml および 1,9-デカジエン 13.8 ml 加えた。表 5 記載の各反応時間後に、反応溶液を

水 200ml で 4 回洗浄した後、溶剤を留去してから、イソブチレン系重合体を少量のヘキサンに溶解させた。攪拌しながら、この溶液中にアセトン 200ml を加え、重合体を沈殿分離した後、いったんヘキサン溶液と

してから揮発分を留去することによりイソブチレン系重合体を得た。得られた重合体の特性を表 5 に示す。

【0074】

【表 5】

実施例 19	反応時間	収率(%)	Mn(NMR)	Mn(GPC)	Mw/Mn	Pn*(\bar{M}_w/\bar{M}_n)
	60分	101	17600	17100	1.13	1.02
	120分	100	20800	17900	1.14	1.50
	200分	99	17400	18600	1.16	1.74
	240分	98	18300	19000	1.16	1.93
	300分	97	17500	19100	1.16	1.74
	360分	100	16400	19000	1.16	1.16

※溶媒の誘電率：5.02

【0075】実施例 20

300ml の四口フラスコに、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、1-クロロプロパン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）78.8ml およびヘキサン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）126.2ml、p-DCC 578mg（2.50mmol）を加えた。次にイソブチレンモノマー 57ml が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コック内に接続して、重合容器を -70℃ のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コックの一方から窒素を導入す

ることにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン 90mg（0.99mmol）を加えた。次に、四塩化チタン 1.38ml（12.6mmol）加えて重合を開始した。反応開始時における昇温幅は 9.7℃ であった。重合反応開始後 60 分後に、四塩化チタン 1.38ml および 1,9-デカジエン 6.9ml を加えた。表 6 記載の各反応時間後に、反応溶液を水 200ml で 4 回洗浄した後、溶剤を留去してから、イソブチレン系重合体を少量のヘキサンに溶解させた。攪拌しながら、この溶液中にアセトン 200ml を加え、重合体を沈殿分離した後、いったんヘキサン溶液としてから揮発分を留去することによりイソブチレン系重合体を得た。得られた重合体の特性を表 6 に示す。

【0076】

【表 6】

実施例 20	反応時間	収率(%)	Mn(NMR)	Mn(GPC)	Mw/Mn	Pn*(\bar{M}_w/\bar{M}_n)
	30分	98	18800	18000	1.18	0.46
	60分	99	18100	18800	1.20	0.95
	120分	97	19900	18800	1.19	0.58
	180分	101	17800	19000	1.20	1.65
	240分	96	18100	19800	1.20	1.42

※溶媒の誘電率：4.56

【0077】実施例 21

300ml の四口フラスコに、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、1-クロロプロパン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）70ml およびヘキサン（モレキュラーシーブス 3A とともに 1 夜間以上放置することにより乾燥したもの）126.2ml、p-DCC 578mg（2.50mmol）を加えた。次にイソブチレンモノマー 57ml が入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化採取管を、三方コックに接続して、重合容器を -70℃ のドライアイス/エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用い

て容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、2-メチルピリジン 90mg（0.99mmol）を加えた。次に、1-クロロプロパン 8.8ml で希釈した四塩化チタン 1.38ml（12.6mmol）加えて重合を開始した。反応開始時における昇温幅は 6.7℃ であった。重合反応開始後 60 分後に、アリルトリメチルシラン 1.33ml を加えた。表 7 記載の各反応時間後に、反応溶液を水 100ml で 4 回洗浄した後、溶剤を留去することによりイソブチレン系重合体を得た。得られた重合体の特性を

表 7 に示す。

【0078】

【表 7】

実施例 21	反応時間	収率 (%)	Mn (NMR)	Mn (GPC)	Mw/Mn	Pn* (ポ-ル)
	10分	—	17800	18200	1.18	1.71
	30分	104	18000	18500	1.17	2.07
	60分	96	18600	18500	1.17	1.87
	90分	107	19400	18400	1.17	1.89
	120分	102	18300	18400	1.17	1.97

※溶媒の誘電率：4.56

【0079】実施例 22

特開平 3-95266 号公報に記載の実施例 9 に準拠し、1,9-デカジエンとポリヒドロジエンシロキサン（信越化学（株）製 LS8600）を原料として炭化水素系付加型硬化剤を合成した。上記の炭化水素系付加型硬化剤を用いて特開平 3-95266 号公報に記載の実施例 11 と同様にして、本発明の実施例 19 で製造したイソブチレン系重合体の硬化物を作成した。結果を表 8 に示す。該硬化物のシートから JISK6301 に準拠した 3 号ダンベルを打ち抜き、引っ張り速度 200 mm/min で引っ張り試験を行った。尚、EB (%) は、試験片が引っ張りを受けて破断した時の変形をい

い、元の長さに対する伸びた長さの比を百分率として表している。また、TB (kgf/cm²) は、試験片が引っ張りを受けて破断するまでの最大応力を示す。また、M (後の数字は % で表した伸びを示す) は、モジュラスを表わす。

【0080】比較例 3

添加する溶媒を 1-クロロブタンから塩化メチレンに代えた以外は実施例 20 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、硬化物を実施例 22 と同様にして作成した。結果を表 8 に示す。

【0081】

【表 8】

	M30 (kgf/cm ²)	M50	M100	M150	TB (kgf/cm ²)	EB (%)
実施例 22	2.47	3.38	4.48	6.1	16.25	503
比較例 3	1.57	2.02	2.78	3.38	10.08	672

【0082】参考例

1-クロロブタンで飽和した純水 500 ml を調製し、粒状水酸化ナトリウム 2 g をこの水に溶解し、これを室温 (25~30℃) で攪拌し、サンプル水 5.0 ml のトルエンで抽出し有機層をガスクロ分析し、トルエン中に含まれる 1-クロロブタン濃度を測定した。結果は、表 9 に示す様に 1-クロロブタンはアルカリにより容易に分解することが可能であり、排水処理が簡単であることがわかる (図 3 参照)。

【0083】

【表 9】

参考例	反応時間 (分)	相対強度
	0	0.530
	30	0.424
	60	0.384
	120	0.332
	180	0.289
	300	0.260
	480	0.210
	1800	0.012

【0084】実施例 23

添加する溶媒およびその添加量を 1-クロロブタン 86.6 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 10 に示す。

実施例 24

添加する溶媒およびその添加量を 1-クロロプロパン 86.0 ml に変えた以外は実施例 1 と同様にしてイソブチレン系重合体を製造し、評価した。結果を表 10 に示す。

【0085】

【表 10】

	誘電率	収率 (%)	Mn (NMR)	Mn (GPC)	Mw/Mn
実施例 23	7.39	100	17100	8700	2.30
実施例 24	7.7	100	—	4600	2.74

【0086】

【図面の簡単な説明】

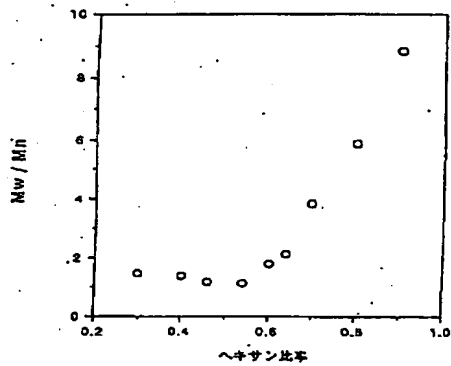
【図1】 1-クロロプロパン／ヘキサン（重量／重量）と生成したイソブチレン系重合体の M_w/M_n の関係を示すグラフ。

【図2】 1-クロロブタン／ヘキサンの混合比（重量／

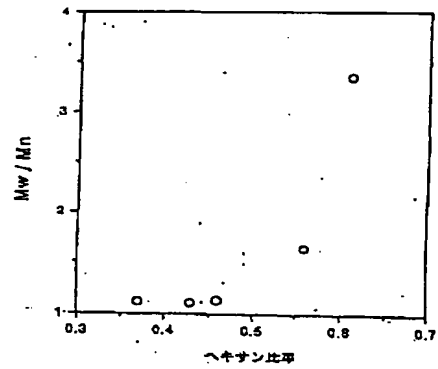
重量）と生成したイソブチレン系重合体の M_w/M_n の関係を示すグラフ。

【図3】 参考例の結果を示すグラフであり、縦軸に1-クロロブタン濃度の相対強度を、横軸に反応時間を示す。

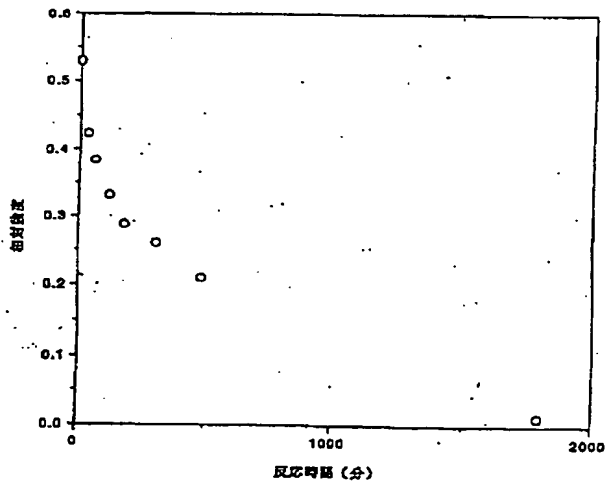
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.